



(51) Internationale Patentklassifikation 6 :  A61K 7/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/00104  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03733  (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1998 (18.06.98)		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 197 27 504.4 27. Juni 1997 (27.06.97) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). WIESE, Harm [DE/DE]; Zähringerstrasse 50, D-69115 Heidelberg (DE). PFROMMER, Ellen [DE/DE]; Eschenweg 12, D-67454 Haßloch (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: AQUEOUS COSMETIC COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to the use of an emulsion polymer in aqueous cosmetic compounds. The emulsion polymer is obtained by emulsion polymerization of a monomer mixture (A) containing 50–100 wt.-%, in relation to the monomer mixture, C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub> alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, in the presence of a polymer (B). Said polymer (B) is composed of b<sub>1</sub>) 5–50 wt.% monomers with at least one ionic group, or group that can be converted to an ionic group, b<sub>2</sub>) 0–95 wt.% C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub> alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, and b<sub>3</sub>) 0–50 wt.% other monomers. The glass transition temperature of the polymers obtained from monomer mixture (A) is lower than or equal to the glass transition temperature of polymer (B).</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wäßrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemischs A, enthaltend 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub>-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus b<sub>1</sub>) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer ionischen oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe b<sub>2</sub>) 0 bis 95 Gew.-% C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub>-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und b<sub>3</sub>) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und die Glasübergangstemperatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Wäßrige kosmetische Zusammensetzungen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wäßrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemischs A, enthaltend 50 bis

10 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl (meth) acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus

15 b<sub>1</sub>) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer ionischen Gruppe oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe

b<sub>2</sub>) 0 bis 95 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und

20 b<sub>3</sub>) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und die Glasübergangstemperatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.

25 Wäßrige kosmetische Zusammensetzungen, auch Nagellackzusammensetzungen sind bereits aus der EP-A-424 122 bekannt. Als Bindemittel enthalten die dort beschriebenen Zusammensetzungen ein Emulsionspolymerisat mit Kern/Schale-Aufbau, wobei die Glasübergangstemperatur der (hydrophilen) Schale mindestens 10°C

30 niedriger ist, als die des Kerns. Die beschriebenen Nagellackzusammensetzungen zeigen eine noch nicht ausreichende Haftung auf Keratin-haltigen Substraten, d.h. auf Fingernägeln.

Aus EP-A-727 441 (O.Z. 0050/45626) sind Emulsionspolymerivate bekannt, welche durch Polymerisation in Gegenwart eines polymeren Schutzkolloids erhältlich sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren wäßrige kosmetische Zusammensetzungen, welche eine gute Haftung auf Keratin-haltigen Substraten haben und Filme mit guter Wasserbeständigkeit, gutem Glanz, ausreichenden Härte und hoher Transparenz ergeben.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung gefunden.

## 2

Der im nachfolgenden gebrauchte Begriff Monomer steht für radikalisch copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe.

- 5 Das Emulsionspolymerisat wird vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation des Monomerengemisches A) in Gegenwart eines Polymerisats B) hergestellt.

Das Polymerisat B) besteht vorzugsweise aus

10

10 bis 30 Gew.-% Monomere b<sub>1</sub>),  
60 bis 90 Gew.-% Monomere b<sub>2</sub>) und  
0 bis 30 Gew.-% Monomere b<sub>3</sub>).

15 Die Gewichtsangaben sind jeweils auf das Polymerisat B) bezogen.

Geeignete Monomere b<sub>1</sub>) können saure bzw. anionische, basische bzw. kationische oder amphotere Monomere sein.

- 20 Es können auch anionische und kationische Monomere gleichzeitig in Polymer B) vorhanden sein, wobei eine der beiden Monomertypen molar betrachtet im Überschuß sein kann so daß die damit hergestellte Dispersion anionisch oder kationisch ist. Dies kann z.B. dann sinnvoll sein, wenn einer der beiden Monomertypen einen zu-  
25 sätzlichen Vorteil, etwa eine verbesserte Haftung oder Disper-  
sionsstabilität bewirkt.

Anionische bzw. saure Monomere sind z.B. polymerisierbare Carbonsäurederivate wie: (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und deren

- 30 Anhydride und Halbester, Fumarsäure und -halbester, Itaconsäure; ungesättigte Sulfonsäurederivate wie: Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfansäure oder deren Salze;  
ungesättigte Phosphor- oder Phosphonsäurederivate wie: Vinyl-  
35 phosphonsäure oder die Phosphorsäuremonoester polymerisierbarer Alkohole wie z.B. Butandiolmonoacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

- Kationische bzw. basische Monomere sind z.B. (Meth)acrylsäure-  
40 ester oder -amide von Aminoalkoholen wie Dialkylamino-alkyl(meth)acrylate oder -(meth)acrylamide wie etwa N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, Dialkylaminostyrole, wie z.B. N,N-Dimethylaminostyrol und N,N-dimethylaminomethylstyrol, Vinyl-  
45 pyridine wie 4-Vinylpyridin und 2-Vinylpyridin, ferner Verbindungen die durch Quaternierungsreaktionen der oben genannten basischen Monomeren durch bekannte Quaternierungsreagentien

wie Alkylhalogenide, Benzylhalogenide, Dialkylsulfate etc. hergestellt werden können.

Beispiele für amphotere Monomere sind N-(3-sulfopropyl)-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain und N-Carboxymethyl-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain.

Säuregruppen oder tertiäre Aminogruppen können durch Salzbildung bzw. Quaternisierungsreaktion in ionische Gruppen überführt werden.

10

Als Monomere b<sub>2</sub>) (Hauptmonomere) zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylmethoxylot.

Zu nennen sind auch Lauryl- oder Stearyl(meth)acrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

25 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α- und p-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Die Monomeren b<sub>2</sub>) werden auch vorzugsweise im Gemisch eingesetzt.

30

Vinylaromatische Verbindungen wie Styrol werden z.B. häufig im Gemisch mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylaten eingesetzt.

35 Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere b<sub>3</sub>) sind z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere wie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxypropyl- oder Hydroxyethyl(meth)acrylat, Amide oder substituierte Amide von äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z.B. Acrylamid, Metrhacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-

40 Methylolmethacrylamid, sowie die mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-einwertigen Alkoholen verätherten N-Methylolacrylamide und N-Methylolmethacrylamiden. Vernetzende Monomere, z.B. mit zwei Vinylgruppen können zwar auch mitverwendet werden, vorzugsweise enthält das Polymer B jedoch keine vernetzenden Monomeren oder allenfalls nur geringe 45 Anteile dieser Monomeren, z.B. unter 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Polymer B.

Zu nennen sind weiterhin Nitrile, Vinylhalogenide und nicht aromatische Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

10 Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt. Nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen sind weniger bevorzugte Hauptmonomere zur Herstellung des  
15 Schutzkolloids.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) des Polymerisats B) liegt vorzugsweise über 10.000, besonders bevorzugt beträgt es über 20.000 bis 200.000 und ganz besonders bevorzugt 40.000 bis  
20 120.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Die Herstellung des Polymerisats B) kann z.B. durch Substanz-polymerisation, also lösungsmittelfrei oder vorzugsweise durch  
25 Lösungspolymerisation erfolgen.

Die durch Substanz- oder Lösungspolymerisation hergestellten Po-  
lymerivate B) sind bevorzugt, da die Polymerivate gleichmäßiger aufgebaut sind und einen hydrophoben (öllöslichen) Initiator ein-  
30 gebaut enthalten.

Als Lösungsmittel eignen sich z.B. solche mit einem Siedepunkt unter 100°C bei 1 bar oder solche, die mit Wasser ein Azeotrop bilden, welche aus der wässrigen Polymerdispersion, soweit ge-  
35 wünscht, leicht destillativ abgetrennt werden können. Als Lösungsmittel können günstigerweise auch sogenannte Filmbild-hilfsmittel, wie Butylglycol, Butyldiglycol oder Butoxypropanol verwendet werden. Ein späterer Zusatz dieser Hilfsmittel kann sich so erübrigen.

Als Lösungsmittel genannt seien z.B. Butanol, Isobutanol, Propanol, Ethanol, Methanol und Methylethyleketon.

Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren kann  
45 z.B. in bekannter Weise durch anionische oder vorzugsweise radi-kalische Polymerisation vorzugsweise in Gegenwart von Initiatoren erfolgen. Als radikalbildende Initiatoren genannt seien z.B. Azo-

biscarbonsäureamide, Azobiscarbonsäurenitrile, Persäureester oder Peroxide. Die Menge des Initiators beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise 50 bis 5 150°C, besonders bevorzugt 80 bis 130°C. Gegebenenfalls können auch Regler, z.B. Mercaptoethanol, Tertiärdodecylmercaptan oder Diisopropylxanthogensulfid, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, zugesetzt werden.

10 Die Herstellung des Polymerisats B) kann z.B. auch einstufig oder mehrstufig erfolgen. Insbesondere kann z.B. zunächst ein Polymer mit einem hohen Säureanteil und in dessen Gegenwart dann ein Polymer mit einem geringeren Säureanteil (bzw. Säurezahl = 0) hergestellt werden, wie es z.B. in EP-A 320 865 beschrieben ist.

15 Bei der vorliegenden Erfindung ist jedoch eine solche mehrstufige Herstellung nicht notwendig, so daß die einstufige Herstellung bevorzugt ist. Bei der Polymerisation können die Monomeren vorgelegt oder auch (bevorzugt) kontinuierlich zudosiert werden.

20 Das Polymerisat B) wird als Dispersion oder vorzugsweise Lösung in dem organischen Lösungsmittel erhalten. Der Feststoffgehalt beträgt vorzugsweise 50 bis 95, insbesondere 60 bis 85 Gew.-%.

25 Das Polymerisat B) wird dann als Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisation verwendet.

Das Polymerisat B) kann dazu in Wasser vorgelegt und/oder zusammen mit zu polymerisierenden Monomeren während der Emulsionspolymerisation dem Wasser zugesetzt werden.

30 Das Polymerisat B) kann in Form seiner organischen Lösung, z.B. im Falle der Lösungspolymerisation, oder auch lösemittelfrei, z.B. im Falle der Substanzpolymerisation, verwendet werden. Es kann aber auch zunächst in eine wäßrige Dispersion oder Lösung überführt werden, wobei Lösungsmittel gegebenenfalls abdestilliert wird.

35 Die Säuregruppen bzw. Anhydridgruppen des polymeren Schutzkolloids werden vor oder während der Überführung in die wäßrige Phase ganz oder teilweise in Salzgruppen überführt, d. h. neutralisiert.

Geeignete Neutralisationsmittel sind zum einen Mineralbasen wie 40 Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat sowie Ammoniak, zum anderen organische Basen wie zum Beispiel Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), Triethanolamin, Triiso-

## 6

propanolamin (TIPA), Monoethanolamin, Diethanolamin, Tri[(2-hydroxy) 1-propyl]amin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) oder 2-Amino-2-hydroxymethyl, 1,3-Propandiol sowie Diamine wie zum Beispiel Lysin.

5

Soweit das Polymerisat B) nicht bereits in wässriger Phase vorliegt und die Überführung in Salzgruppen dementsprechend bereits erfolgt ist, wird die Überführung in Salzgruppen vor oder während der Zugabe des Polymerisat B) zum Polymerisationansatz der Emulsionspolymerisation durchgeführt.

Der Gewichtsanteil des Polymerisat B) beträgt vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des durch Emulsionspolymerisation erhaltenen Polymeren (d.h. Summe aus Polymerisat B und Monomerengemisch A).

Bei der Emulsionspolymerisation werden keine weiteren Emulgatoren, Schutzkolloide oder sonstige Dispergierhilfsmittel mehr benötigt und daher vorzugsweise auch nicht eingesetzt.

20

Bei den zu polymerisierenden Monomeren des Monomerengemisch A) handelt es sich im wesentlichen um die bereits voranstehend genannten Monomere b<sub>1</sub>) bis b<sub>3</sub>), wobei als Monomere b<sub>2</sub> auch aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei Doppelbindungen und als Monomere b<sub>3</sub>) auch vernetzende Monomere, wie Butanedioldiacrylat und Divinylbenzol geeignet sind.

Das Monomerengemisch A) besteht vorzugsweise zu 0 bis 100, besonders bevorzugt zu 40 bis 100 Gew.-% aus den Monomeren b<sub>2</sub>) (Hauptmonomere).

Monomere b<sub>1</sub>) können, müssen jedoch keinesfalls, mitverwendet werden, ihr Anteil liegt jedoch im allgemeinen jeweils unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 3 Gew.-%.

Weitere Monomere b<sub>3</sub>) können ebenfalls mitverwendet werden. z.B. in Mengen von 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-%. Die Gewichtsangaben sind auf das erhaltene Polymer bezogen.

40

Die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) des Monomerengemisches A(d. h. eines Polymeren, welches aus dem Monomerengemisch A aufgebaut ist) ist niedriger oder allenfalls gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B.

45

Besonders bevorzugt ist die Tg des Monomerengemischs A mindestens 10°C, insbesondere 20°C niedriger als die des Polymerisats B.

Die Tg des Monomerengemischs A ist bevorzugt 0 bis 100°C und besonders bevorzugt 5 bis 50°C

Die Tg des Polymerisats B ist bevorzugt 10 bis 150°C und besonders bevorzugt 40 bis 130°C.

10 Die Tg wird dabei nach Fox aus der Tg der von den Monomeren gebildeten Homopolymeren berechnet. (T.G. Fox, Bull. Am.Phys. Soc. Ser II, 1 (1956) 123)

$$15 \quad \frac{1}{Tg} = \frac{x_A}{Tg(A)} + \frac{x_B}{Tg(B)} + \dots$$

Tg(A), (B): Tg des Homopolymeren aus Monomeren (A), bzw (B)

X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub>: Massenbruch des Monomeren (A), (B)

20 Die Emulsionspolymerisation kann in üblicher Weise z.B. bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators durchgeführt werden.

25 Geeignete Initiatoren sind z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxide, wasserlösliche Azo-verbindungen oder auch Redoxinitiatoren.

30 Im Falle von Wasserstoffperoxid als Initiator werden vorzugsweise geringe Mengen Cu(II) oder Fe(III) als Katalysator mitverwendet.

Die nach der Emulsionspolymerisation erhaltene wässrige Dispersion des Emulsionspolymerisats hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 65, vorzugsweise von 30 bis 60, und besonders bevorzugt von 40 bis 55 Gew.-%.

Das Emulsionspolymerisat, bzw. die wässrige Dispersion, wird als Bindemittel für wässrige kosmetische Zusammensetzungen, insbesondere für wässrige Nagellackzusammensetzungen verwendet.

40 Die erfindungsgemäßen wässrigen kosmetischen Zusammensetzungen können weitere Bestandteile enthalten, z.B. Pigmente, Farbstoffe, Dispergiermittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Feuchthaltemittel, Verlaufmittel, Konservierungsmittel, Schaumverhütungsmittel, 45 gelatisierende Mittel, Puffer und UV-Absorptionsmittel. Die Aus-

wahl solcher möglicher Bestandteile liegt im Rahmen des fachmännischen Könnens auf kosmetischem Gebiet.

Etwa verwendete Pigmente oder Farbstoffe sollen verhältnismäßig  
5 lichtecht und nicht auslaufend sein. Perlglanzvermittelnde Substanzen, wie Glimmer (Mica), Guanin, Wismutoxychlorid oder Titan-dioxid auf Glimmer können gleichfalls verwendet werden. Viele Beispiele für geeignete Pigmente und Farbstoffe finden sich bei Madison G. deNavarre, The Chemistry and Manufacture of Cosmetics,  
10 Bd. 4, S. 996-998 (2. Aufl.).

Dispergiermittel und Netzmittel werden häufig als oberflächenaktive Mittel in diesen Nagelüberzugszubereitungen verwendet, um die gleichmäßige Verteilung des Pigments zu unterstützen. Anorganische  
15 Pigmente sind von Natur aus hydrophil und lassen sich in einem wässrigen Emulsionssystem leicht dispergieren. Organische Pigmente sind hydrophob und machen ein Dispergier- oder Netzmittel erforderlich, das die Oberflächenspannung vermindert und gleichmäßige Verteilung ermöglicht. Eine Aufzählung geeigneter  
20 oberflächenaktiver Mittel findet sich in Encyclopedia of Chemical Technology, Surfactants, Bd. 19, S. 584 (1969), und die jeweils zu treffende Wahl liegt innerhalb des Fachwissens und -könnens.

Verdickungsmittel dienen zur Verhütung einer Abtrennung und eines  
25 Absetzens. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Naturgummien, wie Guar, Gummiarabicum, Cellulose und Cellulosederivate, Silicate, wie V-gum<sup>(R)</sup>, Tone, wie Stearylkoniumhectorit, und synthetische Polymerisate, wie Acrylate, zum Beispiel Carbopol<sup>(R)</sup> und Acrysols<sup>(R)</sup>.

30 Als Feuchtemittel sind z.B. Mono- und Polyglykole, Mono- und Polyglycerine, Zuckeralkohole, Alkylenoxide und Polyalkylenoxide, insbesondere Ethylen- und Propylenoxide (EO und PO). Saccharide, Glucoside, Aminosäuren, Harnstoff und Adduckte von EO bzw. PO an die genannten Verbindungen geeignet. Die Feuchthaltemittel übertragen Feuchtigkeit auf die Haut und werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die kosmetische Zusammensetzung verwendet.

40 Verlaufmittel können zur Erniedrigung der Temperatur, bei welcher sich der Film ausbilden kann, zugesetzt werden. Die Verlaufmittel erfüllen somit nur während der Filmbildung einen Zweck. Für die erfindungsgemäßen Zwecke müssen diese Mittel wasserlöslich sein. Zu einer Gruppe von geeigneten Verlaufmitteln gehören die Glykol-  
45 ether, wie Ethylenglykolminobutylether, Diethylenglykolmono-

methylether, Propylenglykolmonomethylether und Dipropylenglykolmonomethylether.

Zur Verhinderung von Bakterien- und Pilzwachstum während der La-  
5 gerung der Nagelüberzugszubereitungen werden häufig Konservie-  
rungsmittel verwendet. Hierfür kommen allgemein verwendete Kon-  
servierungsmittel, zum Beispiel niedrige Alkylester von p-Hydro-  
xybenzoësäure, wie Methyl-p-hydroxybenzoat, Ethyl-p-hydroxyben-  
zoat, Butyl-p-hydroxybenzoat und Hexyl-p-hydroxybenzoat,  
10 organische Salze, wie Kaliumsorbat, anorganische Salze, wie  
Quecksilbersalze, und Formaldehyd und Formaldehyd freisetzende  
Verbindungen in Betracht.

Zur Verhütung des Schäumens und der Blasenbildung während der  
15 Herstellung und Anwendung auf die Nägel können Schaumverhü-  
tungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete Schaumverhü-  
tungsmittel sind Organopolysiloxane und substituierte Organopoly-  
siloxane, wie Methylsilicon und Diethylsilicon, Siliciumdioxid,  
Gemische aus Silicium und Siliciumdioxid, und aus Organopolysilo-  
20 xanen und Siliciumdioxid und Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Kon-  
densate.

Gelatisierende Mittel entfernen Schwermetallionen, die die Stabi-  
lität von Nagellacken beeinträchtigen können. Geeignete gelati-  
25 sierende Mittel sind Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und ihr  
Mono- und Tetranatriumsalz und Tetranatriumpyrophosphat.

Die Nagelüberzugszubereitung wird, wenn erforderlich, gepuffert,  
damit der pH-Wert zwischen vorzugsweise 7 und 10, vorzugsweise  
30 bei  $8,0 \pm 0,5$  liegt.

UV-Absorptionsmittel dienen zur Verhütung schädlicher Einwirkung  
von UV-Strahlen auf das Polymerisat eines Verblassens des Pig-  
ments oder Farbstoffs und des Sprödewerdens des Nagel+berzug-  
35 films. Eine Aufzählung geeigneter UV-Absorptionsmittel findet sich  
in Cyclopedia of Chemical Technology, UV Absorbers, Bd. 21,  
S. 115-122 (1969).

Das Emulsionspolymerisat ist in der kosmetischen Zusammensetzung  
40 vorzugsweise in Mengen von 1-70 Gew.-%, bevorzugt 20-65, beson-  
ders bevorzugt 25-50 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtge-  
wicht der kosmetischen Zusammensetzung. Wenn die verwendete Menge  
kleiner als 1 % ist, kann der erfindungsgemäße Effekt nicht er-  
halten werden. Ist andererseits der Gehalt größer als 70 % ist  
45 die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu hoch.

10

Die Dispersion des Emulsionspolymerisats enthält wenig Koagulat und weist feine disperse Teilchen auf.

Die wäßrigen kosmetischen Zusammensetzungen, insbesondere Nagellackzusammensetzungen haben eine hohe Wasserfestigkeit, d.h. geringe Wasseraufnahme, gute Filmbildeigenschaften, einen guten Glanz und insbesondere eine gute Haftung auf Keratin-enthaltenden Substraten, z. B. Fingernägeln.

## 10 Beispiele

### A) Herstellung des Polymerisats B) durch Lösungspolymerisation

In einen Glaskolben, der mit Rückflußkühler, Ankerrührer, 2 Tropftrichtern und thermostatisiertem Ölbad ausgestattet war,  
15 wurde die Vorlage in einer Stickstoffatmosphäre unter Röhren auf eine Temperatur von 105°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde Zulauf 2 gestartet und innerhalb von 5 Stunden zudosiert. 15 min nach Start von Zulauf 2 wurde Zulauf 1  
20 gestartet und innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert. Dann wurde die Polymerlösung auf 90°C abgekühlt und mit Zulauf 3 innerhalb von 15 min neutralisiert. Anschließend wurde noch 15 min weitergerührt. Dann wurde die Polymerlösung durch Einröhren von Zulauf 4 innerhalb von 1 Stunde dispergiert. Die Zusammensetzungen und Kenndaten sind in Tabelle 1 angegeben.  
25

30

35

40

45

## 11

Tabelle 1: Synthese der Polymere B (Schalenpolymere)  
 (Alle Angaben in Gramm)

	#	B1	B2	Vgl.-B1	Vgl.-B2
5	<u>Vorlage:</u>				
	Isobutanol	140	136	170	170
	Teil von Zulauf 1	144	144	144	144
10	<u>Zulauf 1:</u>				
	Acrylsäure	160	160	80	80
	Styrol	640	-	-	-
	n-Butylmethacrylat	-	640	-	-
	n-Butylacrylat	-	-	560	480
15	Methylmethacrylat	-	-	160	240
	<u>Zulauf 2:</u>				
	Isobutanol	240	240	104	104
	tert.-Butylperoctoat	16	16	16	16
20	<u>Zulauf 3:</u>				
	wäBr. Ammo-niaklösg. (25 gew.-%ig)	151	151	92	76
	<u>Zulauf 4:</u>				
	Wasser	1.300	1.200	1.600	1.600
25	Kenndaten der Polymerlösung vor Zugabe von Zulauf 3 und 4:				
	K-Wert	31,8	33,6	28	29,4
	Feststoffgehalt (%)	68	69	75	74
	Kenndaten der wäBrigen Polymerlösung nach Zugabe von Zulauf 3 und 4:				
30	Feststoffgehalt (%)	31,6	31,7	29,0	28,1
	pH	8,1	7,8	8,8	7,6
	Isobutanol (%)	14,4	14,8	10,2	9,9
35	Viskosität (mPas)	pastös	pastös	8.700	pastös

## B) Emulsionspolymerisation

## Fahrweise:

40 Die Vorlage wurde auf 85°C unter Rühren in einer Stickstoff-atmosphäre aufgeheizt. Dabei wurde Zulauf 1 zudosiert. Dann wurden 17 g von Zulauf 3 zugegeben. Anschließend wurde Zulauf 2 in 2 Stunden und der Rest von Zulauf 3 in 2,5 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Stunde lang bei 85°C weitergerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

45

## 12

LD-Wert: Trübung der Dispersion oder Lösung mit 0,01 Gew.-% Polymergehalt im Verhältnis zu Wasser, bestimmt durch Messung des Photostroms. Der Wert gibt die Lichtdurchlässigkeit in % an (je größer der LD-Wert, desto kleiner die Polymerteilchen)

Tabelle 2: Synthese der Emulsionspolymerivate (Mengenangaben in Gramm)

	#	B3	B4	Vgl.-B3	Vgl.-B4
<u>Vorlage:</u>					
	wäBr. Polymerlösung aus Tabelle 1, Nr.	B1	B2	Vgl.-B1	Vgl.-B2
15	Menge (flüssig)	237,5	158	258,75	532
	Menge (fest)	75	50	75	150
<u>Zulauf 1:</u>					
	Wasser	450	500	337,5	675
	Kupfervitriol	0,01	0,01	0,01	0,02
20	<u>Zulauf 2:</u>				
	Styrol	224	-	232,5	465
	n-Butylmethacrylat	-	450	-	-
	n-Butylacrylat	201	-	192,5	385
25	Methylmethacrylat	-	-	-	-
<u>Zulauf 3:</u>					
	Wasserstoffperoxid (12 %ig)	42	41,5	42	83
<u>Zulauf 4:</u>					
30	Wasser	-	-	100	-
Kenndaten der wäBrigen Polymerdispersionen					
	Feststoffgehalt (%)	43,3	42,9	42,0	45,6
	pH	8,6	8,1	9,4	8,0
35	LD	38	55	54	55
	Isobutanol (%)	3,0	2,0	2,3	2,5
	Viskosität (mPas)	100	220	240	270

Tabelle 3: Prüfergebnisse:

	B3	B4	Vgl.-B3	Vgl.B4
5				
Polymerisat B)	20 AS, 80S	20 AS, 80 BMA	10 AS, 70 BA, 20 MMA	10 AS, 60 BA, 30 MMA
Monomere A)	52,7 % S, 47,3 % BA	100 % n-BMA	54,7 % S, 45,3 % BA	54,7 % S, 45,3 % BA
10	Tg des Poly- merisats B)	111°C	47°C	-11°C
Tg der Mono- meren A)	17°C	32°C	20°C	20°C
15	Wasserauf- nahme (%)	1,1	1,8	3,6
				4,0

Tg = Glasübergangstemperatur nach Fox

Bestimmung der Wasseraufnahme:

Drei ca. 2 x 2 cm große Filmstücke (Schichtdicke 0,5 - 1 mm) werden gewogen (Gewicht Wa) und dann in Wasser bei Raumtemperatur gelagert. Die Filmstücke werden nach 24 Stunden naß zurückgewogen (W24). Die Wasseraufnahme in % berechnet sich aus  $100 \times (W24-Wa)/Wa$ . Aus den drei Werten wird der Mittelwert berechnet.

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wäßrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemischs A, enthaltend 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl (meth) acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus
  - b<sub>1</sub>) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer ionischen oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe
  - b<sub>2</sub>) 0 bis 95 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und
  - b<sub>3</sub>) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und die Glasübergangstemperatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.
2. Wäßrige, kosmetische Zusammensetzung, enthaltend ein in Anspruch 1 definiertes Emulsionspolymerisat.
3. Wäßrige Nagellackzusammensetzung, enthaltend ein in Anspruch 1 definiertes Emulsionspolymerisat.

30

35

40

45

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :  <b>A61K 7/043, 7/48</b>		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/00104</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>7. Januar 1999 (07.01.99)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/03733</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>18. Juni 1998 (18.06.98)</b>			
(30) Prioritätsdaten: <b>197 27 504.4 27. Juni 1997 (27.06.97) DE</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: <b>14. Mai 1999 (14.05.99)</b>	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). WIESE, Harm [DE/DE]; Zähringerstrasse 50, D-69115 Heidelberg (DE). PFROMMER, Ellen [DE/DE]; Eschenweg 12, D-67454 Haßloch (DE).</b>			
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			
(54) Title: <b>AQUEOUS COSMETIC COMPOUNDS</b>			
(54) Bezeichnung: <b>WÄSSRIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNGEN</b>			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to the use of an emulsion polymer in aqueous cosmetic compounds. The emulsion polymer is obtained by emulsion polymerization of a monomer mixture (A) containing 50-100 wt.%, in relation to the monomer mixture, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, in the presence of a polymer (B). Said polymer (B) is composed of b<sub>1</sub>) 5-50 wt.% monomers with at least one ionic group, or group that can be converted to an ionic group, b<sub>2</sub>) 0-95 wt.% C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, and b<sub>3</sub>) 0-50 wt.% other monomers. The glass transition temperature of the polymers obtained from monomer mixture (A) is lower than or equal to the glass transition temperature of polymer (B).</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wässrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemisches A, enthaltend 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus b<sub>1</sub>) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer ionischen oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe b<sub>2</sub>) 0 bis 95 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und b<sub>3</sub>) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und die Glasübergangstemperatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.</p>			

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SE	Schweden		
EE	Estland			SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .tional Application No

PCT/EP 98/03733

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 A61K7/043 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. SCHLARB ET AL.: "HYDRORESIN DISPERSIONS" PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, vol. 29, no. 1-4, 1996, pages 201-208, XP002095008 see page 206, left-hand column, line 12 - page 207, right-hand column, line 3 ----- EP 0 815 848 A (L'OREAL) 7 January 1998 see claims 1-33; example 1 -----	1,2
P, X		1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 March 1999	17/03/1999
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Willtekens, G

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 815848	A 07-01-1998	FR 2750321 A	CA 2209462 A	02-01-1998 28-12-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03733

**A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 A61K7/043 A61K7/48

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	B. SCHLARB ET AL.: "HYDRORESIN DISPERSIONS" PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, Bd. 29, Nr. 1-4, 1996, Seiten 201-208, XP002095008 siehe Seite 206, linke Spalte, Zeile 12 - Seite 207, rechte Spalte, Zeile 3 -----	1,2
P,X	EP 0 815 848 A (L'OREAL) 7. Januar 1998 siehe Ansprüche 1-33; Beispiel 1 -----	1-3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

1. März 1999

17/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willekens, G

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP 98/03733**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 815848	A 07-01-1998	FR	2750321 A	02-01-1998
		CA	2209462 A	28-12-1997
		JP	10059816 A	03-03-1998